

⑫ 公開特許公報(A)

平3-250719

⑬ Int. Cl.⁵
H 01 G 9/00識別記号
3 0 1庁内整理番号
7924-5E

⑭ 公開 平成3年(1991)11月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑯ 特 願 平2-48488

⑰ 出 願 平2(1990)2月28日

| | | |
|---------|-------------|-----------------------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 伊 藤 卓 爾 | 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内 |
| ⑱ 発 明 者 | 古 関 恵 一 | 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内 |
| ⑱ 発 明 者 | 水 野 祥 樹 | 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内 |
| ⑱ 発 明 者 | 向 田 久 美 子 | 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内 |
| ⑲ 出 願 人 | 東 燃 株 式 会 社 | 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号 |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 青 木 朗 | 外4名 |

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

1. 対向電極間に電解質を有して成り、該対向電極が多孔性導電膜からなり、該多孔性導電膜中の空孔中にイオン導電体が充填されていることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電気二重層コンデンサに係る。

〔従来の技術〕

電極材料として電気化学的に不活性で比表面積の大きい活性炭を用い、電解質として比較的分解電圧の高い有機電解質を用いる電気二重層コンデンサが提案されている。この電気二重層コンデンサは、電気化学系の電極と電解質との界面に生ずる電気二重層の容量が他の誘電体を用いるキャパシタの容量とか半導体の表面および空間電荷層の

容量より著しく大きいので、大容量であり、かつリーク電流が少ないという特長を有する。

〔発明が解決しようとする課題〕

非水素の電解質溶液を用いる電気二重層コンデンサは耐電圧性が向上し、定格電圧を高くとれるが、等価直列抵抗(ESR)が大きくなるという問題点を有する。市販品は電極間に圧力を加えたり、電極製造時にアセチレンブラックを添加したり、活性炭素繊維を用いたりする工夫がなされている。しかし、依然としてESRは大きく、例えば、交流用として使うにはESRが大きいため、誘電損失が大きくなり平滑作用をしない。

そこで本発明は大面積化の容易な薄膜電極構造を実現し、ESRの小さい電気二重層コンデンサを提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

従来技術は電極を無数の活性炭粒子、または活性炭素繊維の集合体から構成し、数 Ω から数万 Ω

の幅広い内部抵抗を持つ数多くの小さいコンデンサが並列に分布しているとみることができる。この抵抗の分布の幅を狭く、かつ小さくすることを目標として研究を進めた結果、本発明に到達した。即ち本発明は、上記目的を達成するために、対向電極間に電解質を有して成り、該対向電極が多孔性導電膜からなり、該多孔性導電膜中の空孔中にイオン導電体が充填されていることを特徴とする電気二重コンデンサを提供する。

この多孔性導電膜は立体的に発達した網目構造の間に貫通するチャンネルをもつゆえに比表面積が大きく、かつ空孔に充填されたイオン導電体が入り込んでいるのでイオンの移動に関する抵抗成分を小さくできる。しかも、液垂れの心配はなく、全体としては固体として取扱うことができる。

このような多孔性導電膜としては、一般に、膜厚が $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、空孔率が $30 \sim 90\%$ 、比導電率が $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の薄膜が好適である。

膜厚は一般に $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ である。厚さが $1 \mu\text{m}$ 未満では、機械的強度

および取扱性の観点から実用に供することが難しい。一方、 $1000 \mu\text{m}$ を超える場合には、実効抵抗が大きくなり、分極性電極としての体積効率も不利となる。

膜の空孔率は、 $30 \sim 90\%$ 、好ましくは $40 \sim 90\%$ である。空孔率が 30% 未満では、比導電率は向上するが、電極材料として用いる場合の電解質溶液との界面が少なくなり、電気二重層コンデンサとしての応用が実用性の面から制約される。一方空孔率が 90% を超えると、膜の機械的強度が不十分となる。

さらに、本発明においては、特に限定されないが、粒子透過法により測定される平均貫通孔径は、 $0.001 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であるのがよい。平均貫通孔径が $0.001 \mu\text{m}$ 未満では電極活性物質や電解質溶液の空孔内への充填が幾何的制約のために困難となり、 $0.7 \mu\text{m}$ を超えると毛管凝縮作用による溶液の空孔内への充填および漏出防止が困難となる。

本発明の導電性多孔膜の比導電率は一般に 10^{-5}

S cm^{-1} 以上、好ましくは $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上である。比導電率が $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 未満では実効抵抗が大きくなり、実用的でない。例えば、ここで、膜厚 $1 \mu\text{m}$ のとき、実効抵抗は、 $1 \mu\text{m} / 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 即ち $10 \Omega \text{ cm}$ となる。

このような多孔性導電膜は、固体高分子多孔性薄膜中に電子導電性材料を含有させて作製することができる。電子導電性材料としては、各種の金属材料や半導体材料、酸化物系および硫化物系の電子導電性材料、およびカーボンもしくはグラファイト材料がある。これらは、粒子状、繊維状、フィブリル状、ウィスカー状等のいかなる形状にあってもよく、微細なフィブリルもしくはウィスカー状にあるのが好ましい。電子導電性材料として特に好ましいものは、アセチレンブラック、ケッチェンブラック (Akzo Chemie 社商標)、カーボンウィスカー、グラファイトウィスカー、グラファイトフィブリル等がある。例えば、米国 Hyperion 社の開発した Graphite Fibrils (商標) は、中空円柱状構造の直径 $3.5 \sim 70 \text{ nm}$ 、アスペクト比 100

以上のフィブリルであり (特開昭 62-500943 号公報)、好適である。

固体高分子材料としてはポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミドなどが用いることができる。1つの好ましい材料はオレフィンの単独重合体または共重合体からなる結晶性の線状ポリオレフィンであり、重量平均分子量が 5×10^5 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ の超高分子量ポリオレフィンを用いる。ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などを挙げることができる。これらのうちではポリエチレンおよびポリプロピレンが好ましい。ポリオレフィンの重量平均分子量は、得られる膜の機械的強度に影響する。超高分子量ポリオレフィンは、超延伸による極薄で高強度の膜の調製を可能にする。重量平均分子量が 5×10^5 未満のポリオレフィンを同時に用いることができるが、重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリオレフィンを含まない系では、超延伸に

より高強度の膜を得ることができない。

本発明の多孔性導電膜は、上記の電子導電性材料をポリオレフィンに配合し、製膜することにより得ることができる。電子導電性材料の配合量は、1～200重量%、特に5～50重量%であるのが好ましい。この配合量が1重量%未満では十分な導電性が得られにくく、200重量%を超えると実用的に十分な強度の膜を得ることが困難となる。

製膜は、例えば、次のようにして行うことができる。超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィンを流動パラフィンのような溶媒中に1～50重量%を加熱溶解して均一な溶液とし、これに電子導電性材料を均一に配合せしめる。この溶液からシートを形成し、急冷してゲル状シートとする。このゲル状シート中に含まれる溶媒を必要に応じて塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出処理して、溶媒量を10～90重量%とする。このゲル状シートをポリオレフィンの融点以下の温度で加熱し、面倍率で10倍以上に延伸する。この延伸膜中に含まれる溶媒を再び塩化メチレンのような揮発性溶

剤で抽出除去し、次いで乾燥する。

さらに、ポリエステル、ポリメタアクリレート、ポリアセタール、ポリ塩化ビニリデンなどはポリオレフィンに比して耐熱性に優れ、かつ同時二軸延伸または逐次延伸が可能であり、延伸により薄膜化、高強度化を達成することができる。

イオン導電体としてアルカリ金属塩、または第四級アンモニウム塩を溶質として用い、溶媒としてプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ニチレンカーボネート、メチルフラン、ジメトキシニタン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルサルホキシド、メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、メチルチオフェン、メチルチアゾール、エトキシメトキシエタンの1種またはそれ以上を用いる。さらに、イオン導電体としてはアルカリ金属塩または第四級アンモニウム塩と、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミン等の極性高分子との複合体、あるいはこれらの高分子をセグメントとして含有する網目状、又は架橋状高分子との

複合体を用いることができる。ポリエーテル、例えばポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールあるいはそれらの共重合体は分子量および重合度の異なる液状および粉末状の試薬が市販されており、簡便に用いることができる。すなわち、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール・モノエーテル、ポリエチレングリコール・ジエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール・モノエーテル、ポリプロピレングリコール・ジエーテル等のポリエーテル類、またはこれらのポリエーテル類の共重合体であるポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール・モノエーテル、またはポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール・ジエーテル、これらのポリオキシアルキレン類と、エチレンジアミンとの縮合物、りん酸エステルや飽和脂肪酸または芳香族エステル等を用いることができる。さらにポリエチレングリコールとジアルキルシロキサンとの共重合体(例えば、

成瀬ら、Polymer Preprints, Japan Vol. 34, No. 7、2021～2024(1985)、および特開昭60-217263号公報)、ポリエチレングリコールと無水マレイン酸の共重合体(例えばC. C. Lee ら、Polymer, 1982、Vol. 23 May 681～689)、およびポリエチレングリコールのモノメチルエーテルとメタクリル酸との共重合体(例えば、N. Kobayashi ら、J. Physical Chemistry, Vol. 89, No. 6、987～991(1985))はそれぞれアルカリ金属イオンとの複合体を形成し、室温でのイオン伝導度が $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であることが知られており、有用な多孔性導電膜(電極材料)を構成する材料として好適である。上記のポリエーテルは分子量150以上の低分子量のものであってもよく、また上記溶媒の1種またはそれ以上を加えてもよい。

これらの溶媒と共に用いる溶質あるいは高分子化合物と複合体を形成するものとしては、アルカリ金属、第四級アンモニウム塩またはプロトン酸を用いることができる。陰イオンとしてはハロゲンイオン、過塩素酸イオン、チオシアネートイオン、

トリフッ化メタンスルホン酸イオン、ホウフッ化イオン等がある。テトラメチルアンモニウム(TMA)やテトラエチルアンモニウム(TBA)の過塩素酸塩またはホウフッ化塩、フッ化リチウム(LiF)、ヨウ化ナトリウム(NaI)、ヨウ化リチウム(LiI)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、チオシアン酸ナトリウム(NaSCN)、トリフッ化メタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)、ヘキサフッ化りん酸リチウム(LiPF₆)、りん酸(H₃PO₄)、硫酸(H₂SO₄)、トリフッ化メタンスルホン酸、テトラフッ化エチレンスルホン酸〔C₂F₄(SO₃H)₂〕、ヘキサフッ化ブタンスルホン酸〔C₄F₈(SO₃H)₄〕及びこれらの酸の第四級アンモニウム塩などを具体例として挙げるができる。

多孔性導電膜中にイオン導電体を充填する方法としては以下の方法等を用いることができる。

① 溶液状のイオン導電体、溶媒に溶解させたイオン導電体、または溶媒中にゾル状またはゲル状に微分散させたイオン導電体を多孔性導電膜に含浸させるか、塗布またはスプレーした後溶剤を

除去する。

② 多孔性導電膜の製造工程でイオン導電体の溶液または、そのゾルまたはゲル状の分散溶液を混合した後製膜する。

③ イオン導電体の単量体や可溶性プレカーサーを多孔性導電膜に含浸させるか、塗布またはスプレーした後、空孔内で反応させる。

電極間に介在させるセパレータおよび電解質は特に限定されない。液体電解質はもちろん、固体電解質を用いる場合にも多孔性導電膜中に固定化されたイオン導電体が多孔性導電膜自体と固体電解質との間をよく連続させるのでその間の密着性に優れている。

〔作 用〕

多孔性導電膜は多孔性でありながら導電性を有し、かつその空孔中にイオン導電体が固定化されている。多孔性であるゆえにイオンの移動が容易になり、等価直列抵抗が低くなる。また、イオン導電体が空孔中で多孔性導電膜と接する界面が非

常に大きく静電容量を大きくしている。

〔実施例〕

実施例 1

重量平均分子量 4×10^4 のポリエチレン13.0重量%と重量平均分子量 2×10^5 のポリエチレン2.0重量%とケッチェンブラックBC 600 JD 粉末5.0重量%を含むホワイトオイル混合物 100重量部に酸化防止剤を0.5重量部を加えて混合した。この混合物をオートクレーブに充填し、200℃まで加熱して約2時間攪拌した。この混合物を加熱した金型に充填し、50℃以下に急冷してシート状とした。得られた原反シートを125℃の温度で同時二軸延伸し、さらに塩化メチレンで洗浄した後乾燥して多孔性導電膜を得た。

この多孔性導電膜は膜厚0.32mm、容積率は45%、比導電率が $5 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

実施例 2

(実施)例 1. で得られた一対の多孔性導電膜を膜厚10μm、空孔率78%、平均貫通孔径0.02μmのポリエチレン

微多孔膜を介して対向させ、電解質としてTEAP

(テトラエチルアンモニウムの過塩素酸塩)を1モル%含有するプロピレンカーボネートを用いて厚さ760μmの電気二重層コンデンサを得た。

静電容量は10mm角当り0.32ファラッドであり、5cm当りのESRは1.2Ωであった。

〔発明の効果〕

本発明によれば、電極と電解質とを一体化した薄膜電極を用いる電気二重層コンデンサが提供され、大面積化、大容量化、低抵抗化に効果がある。

特許出願人

東 燃 株 式 会 社

特許出願代理人

| | | | |
|-----|---|---|-----|
| 弁理士 | 青 | 木 | 朗 |
| 弁理士 | 石 | 田 | 敬 |
| 弁理士 | 古 | 賀 | 哲 次 |
| 弁理士 | 山 | 口 | 昭 之 |
| 弁理士 | 西 | 山 | 雅 也 |

Abstract of **JP 3250719 (A)**

PURPOSE:To attain a thin film electrode structure which easily increases area and to obtain an electric double layer capacitor allowing low equivalent series resistance (ESR) by filling the holes of a porous conductive film with ion conductor. **CONSTITUTION:**An electric double layer capacitor possesses electrolyte between electrodes facing each other, the electrodes are composed of a porous conductive film and the holes of the porous conductive film are filled with ion conductor. Since the porous conductive film has a channel which penetrates mesh structure three-dimensionally developed, the specific surface area is large and since the holes are filled with the ion conductor, resistance components regarding the ion movement is reduced. Liquid dripping is prevented and the capacitor can be treated as a solid as a whole. Thus, the increase of the area and capacitance and the reduction of the resistance are facilitated and the electric double layer capacitor having low ESR is obtained.